

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-287985

⑫ Int.Cl.

C 10 L 1/18  
// C 08 F 210/02

識別記号

厅内整理番号

6683-4H

⑬ 公開 昭和61年(1986)12月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 燃料油の低温流動性改良方法

⑮ 特願 昭60-117188

⑯ 出願 昭60(1985)5月30日

⑰ 発明者 大前 忠行 市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

⑱ 発明者 原 寿三男 市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

⑲ 出願人 住友化学工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

⑳ 代理人 弁理士 諸石 光潔 外1名

明細書

1. 発明の名称

燃料油の低温流動性改良方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 多数の石油の中質およびノーマルは重質留分からなる燃料油にエチレン性不飽和エステル単量体含有量5~60重量%，数平均分子量800~2,900、分子量分布4.0以下であるエチレン-エチレン性不飽和エステル共重合体を10~2,000ppm添加することを特徴とする燃料油の低温流動性改良方法。
- (2) エチレン-エチレン性不飽和エステル共重合体の分枝度が、エステル基のメチル基以外に主鎖メチレン基100個あたり6個以下のメチル末端側鎖を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の改良方法。
- (3) エチレン性不飽和エステルが酢酸ビニルであることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の改良方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は石油の中，重質留分から調製される燃料油の低温流動性を改良する方法に関するものである。

周知の通り原油を蒸留して得られる留分の中で、特に中，重質留分と呼ばれる沸点が約150~450°Cの留分は、重油，軽油，A重油などとして各種燃料油に大々的に使用されている。

なかでも特に軽油やA重油は、冬期の低温状態下において油に含有されるワックス分の析出のために、流動性が著しく悪化して重大な問題を生じることがある。たとえば、冬期の寒冷状態下において軽油中に含有されるワックス分の析出のために、ディーゼルエンジンに軽油を供給するワインの途中に設けられた夾雜物阻止用のロ過器に組み込まれた微細スクリーンが目詰まりを起こし、燃料油の供給ができなくなる例や、さらに低温度下の場合には燃料油自身がゲル化状態に陥って完全に流動性を失ない、ディーゼルエンジンの作動ができなくなつた例

が数多くある。

また、漁船のエンジン駆動やハウス加温装置用加温機、ビルの暖房等に用いられるʌ重油の場合にも同様のワックス析出によって燃焼不良が起り、人命や資産等に重大な影響を与えることがある。

本発明は、これら燃料油の低温流動性の改良方法に関するものである。

#### [従来の技術]

従来から、燃料油の低温下における流動性の改良を目的として種々の対策がとられている。

たとえば、気温の低下が直接燃料油の温度低下をきたさない様な保温や加温といった方法があるが設備の改善や新たなエネルギーコストの負担が必要となる。

また、比較的低温において流動性のすぐれている燈油用留分を混合希釈して、ワックスの析出量を減少させる方法もある。しかし、燈油用留分の如き比較的軽質油は需要量が多く、かつ市民生活に欠かせないものであり好ましい方法

を発揮している。代表的な流動性向上剤としてはエチレンと不飽和エステルとの共重合体、(メタ)アクリル酸エステルの共重合体、ヨーロッパフィンへの無水マレイン酸の付加または共重合されたアルケニルコハク酸無水物と長鎖アルキルアミン類から合成されたアミド化物や塩、あるいは長鎖アルキル基を有するエステル化合物などが例示される。

なかでも、ニチレンと飽和カルボン酸のビニルエステルとの共重合体を用いた例が数多く提案されている。例えば、特公昭89-20069号、特公昭48-23165号、特開昭56-141890号、特開昭58-129096号、特開昭59-8789号、特開昭59-186891号公報などに記載されている。

上記共重合体の中でも特にエチレン-酢酸ビニル共重合体は、通常燃料油の凝固点を降下させるだけでなく、低温口通目詰まり温度の降下作用にすぐれることから近年この使用量は急速に増大しつつある。

#### (発明が解決しようとする問題点)

とは言えない。

また、燃料油の原料とも言える原油事情においては、重油国の中質原油库存政策や新規採掘油田において比較的重質原油の割合が高い事などにより、近年の輸入原油は重質化の傾向にあり、一方では軽質留分の必要性が増大しつつある状況下、石油資源の有効利用の観点からも現状の灯油やʌ重油などの軽質留分をより多量生産する目的での有効的対策が不可欠となってきた。

燃料油の低温流動性を改良する目的の別の方針として、流動性向上剤を添加する方法がある。流動性向上剤の大多数は化学合成品であり、その役割としては、燃料油に含有されたワックス分が低温度下で析出する際に作用して、ワックスの巨大化を防いで微小結晶として安定化させることにより、流動性を改良せんとするものである。

流動性向上剤の種類は数多く提案されており、また実際に燃料油に添加されて大きな改良効果

しかしながら、これらの流動性向上剤ではヨーロッパフィン分を多量に含有する燃料油や、非常に狭い沸点範囲にある燃料油などに十分に作用しがたい点や、比較的高価であるにもかかわらず多量の添加を必要としたりして、必ずしも満足できるものではなく、その改良が認めていた。

本発明の目的は、ヨーロッパフィン分を多量に含有する燃料油や非常に狭い沸点範囲にある燃料油などに対してもより効果のある低温流動性改良方法を提供することにある。

さらに別の目的には、ヨーロッパフィン分を多量に含有する燃料油や非常に狭い沸点範囲にある燃料油などに対して、少量の添加でも効果のある流動性向上剤を提供することにある。

#### [問題点を解決するための手段]

本発明者らはかかる問題点を解決すべく検討した結果、本発明に到達したものである。

すなわち本発明は、多割合の石油の中質および/または重質留分からなる燃料油にエチレン

性不飽和エステル単量体含有量5～50重量%、数平均分子量800～2,900、分子量分布4以下であるエチレン-エチレン性不飽和エステル共重合体(以下エチレン共重合体と称す)を、10～2,000ppm添加することを特徴とする燃料油の低渦流動性改良方法を提供するものである。

さらに本発明は、上記の改良方法においてエチレン共重合体がニステル基のメチル基以外に主鎖メチレン基100個あたりのメチル末端側鎖(以下分枝度と称す)を8個以下有することを特徴とする改良方法、ならびに、エチレン性不飽和エステルが酢酸ビニルであることを特徴とする改良方法に関するものである。

本発明においてエチレン性不飽和エステル単量体が酢酸ビニルの場合は、その含有量はケン化法(「日本工業規格(JIS)番号K6780」(1977年)に記載の方法が参考となる)によって求められるものであり、それ以外の単量体含有量は赤外分光法(「高分子測定法、構造と物性」高分子学会編、培風館昭和48年発行第3～71頁

に記載の方法が参考となる)によって求められるものである。

また、数平均分子量は蒸気圧浸透圧法(「高分子測定法、構造と物性」高分子学会編、培風館昭和48年発行第57～75頁に記載の方法が参考となる)によって求められるものであり、分子量分布はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法(「高分子測定法、構造と物性」高分子学会編、培風館昭和48年発行第76～89頁に記載の方法が参考となる)によって求められるものであり、分子量分布はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法(「高分子測定法、構造と物性」高分子学会編、培風館昭和48年発行第76～89頁に記載の方法が参考となる)によって求められるものである。

さらに、本発明において分枝度は「エステル基のメチル基以外に主鎖メチレン基100個あたりのメチル末端側鎖」で表現し、核磁気共鳴(<sup>1</sup>H NMR)法(「日本化学会誌」1980年、第1号、第74～78頁に記載の方法が参考となる)によって求めた結果を用いて計算される。

すなわち、プロトン核磁気共鳴スペクトルにおける、約0.85 ppmと約1.45 ppmのピーク

比を求め、エチレン性不飽和エステル単量体含有量と、蒸気圧浸透圧法により求めた数平均分子量を用いて計算されるものである。なお主鎖メチレン基の両末端はメチル基になっており、かつ側鎖は全てニチル基であるとして、該末端メチル基2個を差し引いて求めるものである。

以下本発明について詳細に説明する。

本発明において使用の石油の中質およびノンまたは重質油留分とは、原油を常圧または減圧蒸留して得られる留出油で常圧に換算した沸点が約180～450℃程度の範囲にある。

この留出油は、そのまま、もしくは適当な比率で混合され、あるいは必要により常圧または減圧蒸留して得られる非留出油(蒸留釜残油)を少量混合するなどして、日本工業規格(JIS)番号としてのK2203(燈油)、K2204(燈油)、K2205(重油)における1種(A重油)などとして市販されている。

本発明において使用される各種エチレン共重合体は公知の方法で製造することができる。た

とえばフリーラジカル液状重合、乳化重合または溶液重合によって製造することができる。なかでもフリーラジカル液状重合方法は多量の溶剤を使用せずに製造できる利点がある。この方法は通常式高圧重合装置を用いて圧力500～4,000kg、温度100～800℃の条件下でフリーラジカル基形成性重合触媒、例えばα-アソビスイソブチロニトリルの如きアゾ系触媒や、ターシャリブチルバーオキシピバレート、ターシャリブチルバーオキシ2-エチルヘキサノエート、ジターシャリーブチルバーオキサイド、過酸化水素、ジエナルバーオキサイド、過二はく酸、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアンモニウムの過硫酸塩の如き過酸化型の重合触媒を用い、プロパン、ブタン、アロビレン、ブテン、アロビオシアルデヒド、メチルニチルケトン、テトラヒドロフラン、コープチルアルデヒド、アセトン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサノン、ヘプタン等の重合調節剤存在下でエチレンと他のコモノマーを共重合

(6)

特開昭61-287985 (7)

第 8 表

項目	燃料油(1)	燃料油(2)	燃料油(3)
比重 (15/4°C)	0.8341	0.8380	0.8496
蒸留性状(1)	I BP	187.5	191.0
	10%	222.0	226.5
	20%	239.5	244.5
	50%	286.0	288.0
	90%	341.0	338.5
	E P	864.5	857.0
低温口通目詰まり温度(1)	-2	-8	-4
流动点(1)	-5.0	-7.5	-5.0

比重：「日本工業規格 (JIS) 番号K2249」(1980年)

に記載の方法で測定した。

蒸留性状：「日本工業規格 (JIS) 番号K2254」(1980年)

に記載の方法で測定した。

第 4 表

実施例番号	共重合体記号	燃料油種類	低温口通目詰まり温度(1)
1	A	(1)	-12
2	B	,	-18
3	C	,	-7
4	D	,	-9
5	E	,	-7
6	F	,	-9
7	A	(2)	-8
8	B	,	-8
9	C	,	-6
10	D	,	-7
11	E	,	-6
12	F	,	-8
参考	無	(1)	-2
		(2)	-8

第 5 表

比較例番号	共重合体記号	燃料油種類	低温口通目詰まり温度(1)
1	G	(1)	-5
2	H	,	-8
3	I	,	-3
4	J	,	-5
5	K	,	-5
6	L	,	-6
7	G	(2)	-4
8	H	,	-4
9	I	,	-4
10	J	,	-5
11	K	,	-5
12	L	,	-5

特開昭61-287985(8)

第 6 表

実施例または比較例の番号	共重合体記号	低温ロ過目詰まり温度(℃)
実施例 1 8	A	- 6
" 1 4	B	- 7
" 1 5	C	- 5
" 1 6	D	- 6
" 1 7	E	- 5
" 1 8	F	- 6
比較例 1 8	G	- 8
" 1 4	H	- 3
" 1 5	I	- 3
" 1 6	J	- 4
" 1 7	K	- 4
" 1 8	L	- 4
参考	無	- 4

7-032280/05 JMITOMO CHEM IND KK 30.05.85-JP-117188 (18.12.86) C08f-210/02 C10I-01/18 Improving low temp. fluidity of fuel oil - by addn. of copolymer of ethylene and ethylenically unsatd. ester monomer e.g. vinyl acetate C87-013638	A95 H06 (A18) SUMO 30.05.85 *J6 1287-985-A	A(4-F6E3, 4-F7, 4-G8A, 12-T3A) H(6-05)
The fluidity of fuel oil is improved by adding 10-2,000 ppm. copolymer comprising ethylene and 5-50 wt.% ethylenically unsaturated ester monomer and having Mn of 800-2,900 and mol. wt. distribution upto 4.0 into fuel oil comprising predominantly fraction boiling at intermediate temp. and/or reaction boiling at higher temp..	<b>ADVANTAGE</b> The copolymer improves the fluidity of fuel oil contg. relatively larger amount of n-paraffin or fuel oil having narrow boiling range at lower temp. in minor amount.	J. of Pap. Chemical Soc., page 74-78 m No. 1, 1980. It is prep'd. pref. by free radical block copolymerisation of ethylene and 5-50 wt.% ethylenically unsaturated ester monomer (e.g. vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl butyrate, vinyl octanoate, methyl-, ethyl-, butyl-, octyl-, dodecyl- or stearyl (meth)acrylate) at 100-800°C. and 500-4,000 kg/cm <sup>2</sup> , in presence of radical initiator (e.g. a,a'-AZBN, t-butyl peroxypivalate, t-butyl peroxy-2-ethyl hexanoate, di-t-butyl peroxide, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , diethyl peroxide, peroxosuccinic acid or alkali metal, alkaline earth metal or ammonium peroxosulphate) and in the presence of polymerisation controller (e.g. propane, butane, propylene, butene, propionaldehyde, MEK, THF, n-butylaldehyde, acetone, cyclohexane, methylcyclohexane, cyclohexanone or pentane). (8ppW59 RBH Dwg No 0/0).

J61287985-A

© 1987 DERWENT PUBLICATIONS LTD.  
 128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England  
 US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101  
*Unauthorised copying of this abstract not permitted.*